

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ti–Mg КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ВВОД ВНУТРЕННЕГО ДОНОРА НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ СИНТЕЗА

Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов, С.А. Сергеев, М.А. Мацько
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Г.Д. Букатов

Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, maslovdk@catalysis.ru

В настоящее время полипропилен получают на нанесённых титанмагнелиевых катализаторах полимеризации пропилен (ТМК-ПП). Такие катализаторы, состава $\text{TiCl}_4/\text{ID}/\text{MgCl}_2$, состоят из тетрахлорида титана и внутреннего электронного донора (ID), нанесённых на кристаллиты хлорида магния. Внутренний донор определяет свойства полимеров (показатель текучести расплава, ПТР и молекулярно-массовое распределение, ММР), а также участвует в процессе формирования катализатора. В качестве электронных доноров наиболее часто выступают сложные эфиры (обычно, фталаты). В процессе полимеризации вместе с катализатором применяется сокатализатор – AlEt_3 и внешний донор (ED), обычно алкоксисилан.

В данной работе исследуется влияние внутреннего донора на формирование кристаллитов хлорида магния. В литературе [1] был предложен механизм, где стереорегулирующий донор влияет на свойства полимера через формирования разных кристаллитов хлорида магния из магнийсодержащих предшественников. В частности, при использовании в качестве донора простого 1,3-диэфира формировались кристаллиты MgCl_2 с одним типом боковых граней (110), а при использовании диизобутилфталата (ДИБФ) – с двумя типами боковых граней (110) и (104). Следовательно, в случае фталата обра-

зуется более широкое распределение активных центров, чем в случае 1,3-диэфира. Этим объяснялось более широкое молекулярно-массовое распределение полимера, полученного на ТМК с ДИБФ чем с 1,3-диэфиром. В данной работе предполагалось проверить связано ли участие внутреннего донора в формировании кристаллитов хлорида магния с влиянием донора на свойства полимера.

Были синтезированы катализаторы с разными стереорегулирующими донорами двумя разными способами: первый способ – стандартный с вводом стереорегулирующего донора на стадии формирования хлорида магния из этоксида магния, второй способ – ввод стереорегулирующего донора на уже сформированные кристаллиты хлорида магния, которые были предварительно получены по стандартной процедуре с использованием бутилацетата. Во втором способе стереорегулирующий донор вводится в ТМК через замещение бутилацетата. В качестве стереорегулирующих доноров использовались 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорен (1,3-диэфир), дибутилфталат (ДБФ) и пентан-2,4-диол-добензоат (ПДДБ).

Синтез стандартных катализаторов проводили через взаимодействие этоксида магния с тетрахлоридом титана в присутствии хлорбензола при 110 °С в инертной атмосфере. Синтез

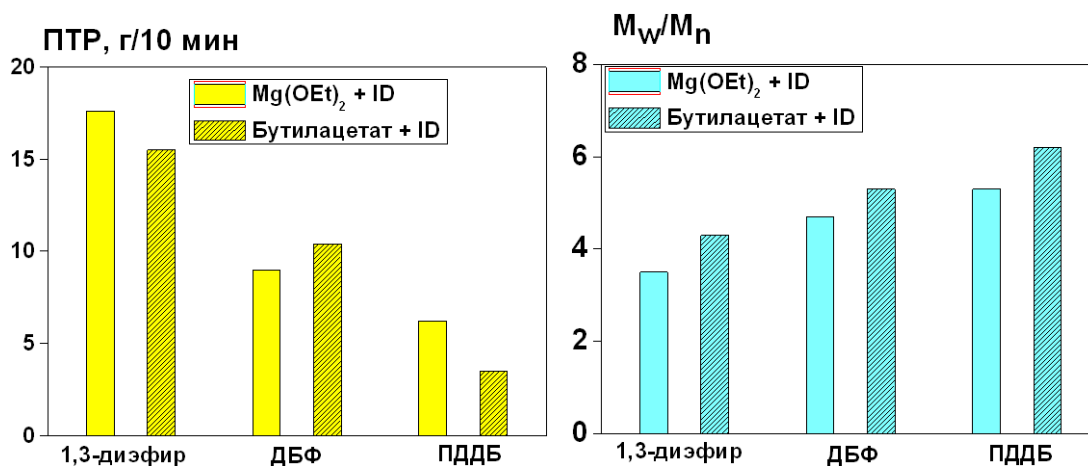


Рис. 1. Значения ПТР и M_w/M_n полимеров для ТМК, полученных с каждым ID двумя способами

проводили в три стадии. Стереорегулирующий донор вводили на первой стадии. После синтеза катализатор многократно промывали гептаном. Синтез замещённых катализаторов проводили по аналогичной методике за исключением того, что вместо этоксида магния использовали уже приготовленный катализатор с бутилацетатом. Были исследованы состав и каталитические свойства катализаторов, а также свойства полимеров.

В результате катализаторы с одним и тем же внутренним донором, но приготовленные разными методами, отличались по составу (содержание титана, ID) и активности в полимеризации пропилена, но имели близкие свойства полипропилена (см. рис. 1).

Таким образом, внутренний донор ID влияет на свойства полимера одинаковым образом как при вводе стереорегулирующего донора на сформированные кристаллиты $MgCl_2$ (с бутилацетатом), так и при вводе ID в процессе формирования кристаллитов хлорида магния. Следовательно, влияние ID на свойства ПП не связано с влиянием донора на образование разных граней кристаллитов $MgCl_2$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0009).

Список литературы

1. Andoni A. et al. // *Journal of Catalysis*, 2008. – V.257. – P.81–86.

СИНТЕЗ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ЗАМЕЩЕНИЕ НЕСТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИХ ДОНОРОВ НА ДИБУТИЛФТАЛАТ

Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов

Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Г.Д. Букатов

Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, maslovdk@catalysis.ru

Известно, что высокая стереоспецифичность титанмагневых катализаторов полимеризации пропилена (ТМК-ПП) обеспечивается введением в их состав электронодонорных соединений (стереорегулирующие доноры). При синтезе ТМК-ПП они участвуют в двух разных процессах: 1) в формировании кристаллитов $MgCl_2$ в процессе взаимодействия соединений магния с $TiCl_4$; 2) в адсорбции наряду с $TiCl_4$ на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$. В первом случае донор может влиять на размер кристаллитов $MgCl_2$ и, соответственно, на активность катализатора. Во втором случае донор влияет на свойства активных центров и полимера, в частности, стереорегулярность, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение.

Цель настоящей работы – исследовать возможность раздельного проведения двух указанных процессов при синтезе ТМК-ПП используя разные доноры. Для этого был применен следующий оригинальный подход: на первом этапе процесс формирования $MgCl_2$ проводили

в присутствии разных нестереорегулирующих доноров Д, а на втором этапе в полученных катализаторах проводили замещение Д на дибутилфталат (ДБФ) как стереорегулирующий донор. Следующие доноры Д были использованы: дипропилкетон (ДПК), бутилфенилкетон (БФК), тетрагидрофуран (ТГФ), эпихлоргидрин (ЭХГ), 1,1-диметоксигексан (ДМГ), 1,1-диметоксициклогексан (ДМЦГ).

Катализаторы на первом этапе получали взаимодействием магнийсодержащего носителя $Mg(OEt)_{1,3}Cl_{0,7}$ с $TiCl_4$ в растворителе хлорбензоле (ХБ) при $110^\circ C$ в три стадии с вводом Д ($D/Mg=0,3$ мол.) в начале первой стадии. Катализатор, полученный без Д, имеет высокое содержание титана (8,5 %) и этокси-групп (4,2 %) в виде $TiCl_3(OEt)$ как промежуточного продукта. Катализаторы, полученные в присутствии Д (кроме ЭХГ), содержат меньше титана (4–5 %) и этокси-групп (0,2–1,5 %). Это указывает на участие Д в процессе удаления $TiCl_3(OEt)$ и формирования $MgCl_2$. ЭХГ из-за высокого содержания